

24. 9. 2004

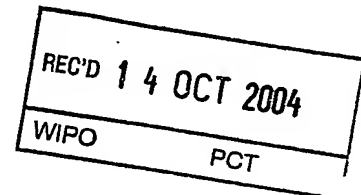
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 3 0 6 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 3 0 6 1]



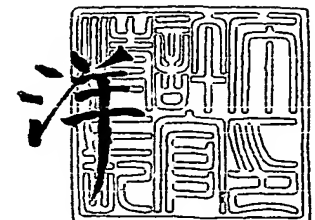
出 願 人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4756
【提出日】 平成15年 9月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01B 33/107
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 岡 正和
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
 【電話番号】 03(3669)7714
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ヘキサフルオロケイ酸を硫酸により分解してテトラフルオロシランを製造する方法において、

第 1 の反応器でヘキサフルオロケイ酸を濃硫酸中で分解しテトラフルオロシランとフッ化水素とし、生成したテトラフルオロシランを取り出す工程（工程 1）、

フッ化水素を含有する工程 1 の濃硫酸溶液の少なくとも一部を第 2 の反応器に移して、フッ化水素と第 2 反応器に供給する二酸化ケイ素とを反応させヘキサフルオロジシロキサンを含むテトラフルオロシランを生成する工程（工程 2）、及び

工程 2 で得られたヘキサフルオロジシロキサンとテトラフルオロシランを含む反応物を第 1 の反応器に戻して反応物中のヘキサフルオロジシロキサンをフッ化水素と反応させてテトラフルオロシランに転換し、テトラフルオロシランを工程 1 のテトラフルオロシランと共に取り出す工程（工程 3）を有することを特徴とするテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 2】

ヘキサフルオロケイ酸水溶液と濃硫酸を第 1 反応器に、二酸化ケイ素を第 2 反応器に、各々、連続的または間欠的に供給して、第 1 反応器から連続的にテトラフルオロシランを取り出す請求項 1 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 3】

第 1 反応器及び第 2 反応器の硫酸濃度を 70 質量％以上に維持する請求項 1 または 2 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 4】

第 1 反応器及び第 2 反応器の反応温度が 60℃以上である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 5】

第 2 反応器に供給する二酸化ケイ素の粒度が 30 μm 以下である請求項 1 または 2 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 6】

第 1 反応器から取り出したテトラフルオロシラン中の不純物をモレキュラーシービングカーボンに接触させて除去する精製工程を含む請求項 1 または 2 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 7】

除去される不純物がフッ化水素、塩化水素、二酸化イオウ、硫化水素、二酸化炭素の 1 種以上である請求項 6 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 8】

テトラフルオロシランの分子径より小さい細孔径のモレキュラーシービングカーボンを使用する請求項 6 または 7 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 9】

第 1 反応器から取り出したテトラフルオロシランを 50℃以下の濃硫酸と接触させ、テトラフルオロシランに含まれるフッ化水素を吸収除去する工程を含む請求項 1 または 2 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 10】

第 1 反応器から取り出したテトラフルオロシランを第 1 反応器に供給する濃硫酸と接触させる請求項 9 に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ 100 p p b 以下であることを特徴とする光ファイバー製造用ガス。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガ

スを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ 1 0 0 p p b 以下であることを特徴とする半導体製造用ガス。

【請求項 1 3】

請求項乃至 1 0 のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ 1 0 0 p p b 以下であることを特徴とする太陽電池製造用ガス。

【書類名】明細書

【発明の名称】テトラフルオロシランの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラフルオロシランの製造方法および用途に関する。

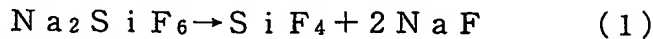
【背景技術】

【0002】

テトラフルオロシラン (SiF_4) は、例えば光ファイバー用原料、半導体用原料、太陽電池用原料として高純度品が求められている。

SiF_4 の製造方法としては種々の方法が知られている。

例えば、古くから知られている方法としてヘキサフルオロケイ酸塩を熱分解する方法がある。

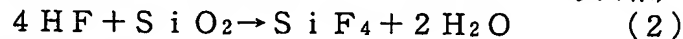


【0003】

しかし、ヘキサフルオロケイ酸塩等のケイフッ化金属塩には H_2O や微量ではあるが、酸素含有ケイ酸化合物 (例えば SiO_2) が不純物として含まれている。このため、十分な前処理を行わなければ、熱分解を行なったとき、前記不純物と SiF_4 が反応してヘキサフルオロジシロキサン ($(\text{SiF}_3)_2\text{O}$) が生成する (後述の式 (3) 参照)。

【0004】

また、濃硫酸の存在下、 SiO_2 と HF を反応させることによって SiF_4 を製造する方法 (特許文献 1: 特開昭 57-135711 号公報) が知られている。



【0005】

しかし、この方法では、 SiO_2 と HF の反応モル比が理論モル比に近づくと、生成した SiF_4 と SiO_2 が反応してヘキサフルオロジシロキサン ($(\text{SiF}_3)_2\text{O}$) を生成するという問題がある。

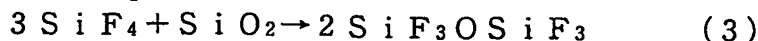
【0006】

SiF_4 の他の製造方法として、ヘキサフルオロケイ酸 (H_2SiF_6) 水溶液を、濃硫酸で脱水分解して SiF_4 を製造する方法 (特許文献 2: 特開平 9-183608 号公報) が知られている。しかし、この方法では、前記熱分解反応と同様にフッ化水素 (HF) が副生する。上記文献の方法では原料の H_2SiF_6 を燐酸製造工程の副生物として取り出し、副生した HF を燐酸製造工程に戻して処理しているが、燐酸製造工程が前提となる方法であるため、多様な原料に対応することが難しい。

【0007】

また、他の製造方法として、 H_2SiF_6 を垂直塔中に供給し、硫酸により分解し SiF_4 を製造する方法が知られている (特許文献 3: 特開昭 60-11217 号公報)。この方法でも上記と同様にフッ化水素 (HF) が副生し、 HF が硫酸中に含まれた状態で回収されるという問題点がある。また、 SiO_2 を H_2SiF_6 に懸濁させて HF と反応させる方法が記載されているが、 HF と当量モルの SiO_2 を供給した場合、副生物として (SiF_3)₂O が生成するという問題がある。

【0008】



また、 SiF_4 中に (SiF_3)₂O、 CO_2 、 O_2 等の不純物ガスが含まれている場合、 SiF_4 をシリコン薄膜の原料として用いると酸素混入の原因となるため、半導体やファイバー特性に悪影響を及ぼす。従って、不純物の少ない高純度 SiF_4 の要求が高まっている。

【0009】

(SiF_3)₂O、 CO_2 あるいは HF を含む SiF_4 の精製方法として、例えば (SiF_3)₂O を含む SiF_4 を吸着剤により処理する方法が知られている (特許文献 4: 特開昭 57-156317 号公報)。しかしながら、使用後の吸着剤を加熱して再生すると、初

期の吸着能が発揮できないことがある。この原因は定かではないが、吸着した $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が吸着剤細孔内で分解するためと考えられる。分解により生成した SiO_2 は吸着細孔を閉塞し、吸着剤の再生使用を困難にするため、吸着剤を廃棄物として処理しなければならない問題がある。さらに、ガス流通前の吸着剤焼成が十分でないと、水分との副反応により、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を生成する原因になる。

【0010】

【特許文献1】特開昭57-135711号公報

【特許文献2】特開平9-183608号公報

【特許文献3】特開昭60-11217号公報

【特許文献4】特開昭57-156317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、ヘキサフルオロケイ酸を原料として用いるテトラフルオロシランの製造方法において、従来の熱分解法や硫酸分解法で問題となっている不純物（特にヘキサフルオロジシロキサン）を効率的に減少させるとともに副生 HF の問題を解消して高純度テトラフルオロシランを製造する方法およびその用途を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、 H_2SiF_6 を硫酸により分解し SiF_4 を製造する工程1と、工程1で硫酸に溶解した HF と SiO_2 を反応させ SiF_4 を生成させる工程2と、工程2で生成する $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む SiF_4 を工程1に戻し、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と HF を反応させ SiF_4 と水にする工程3を含む方法により SiF_4 を製造し得ること、さらに得られた SiF_4 を濃硫酸に接触させる工程とモレキュラーシービングカーボンに接触させる工程を行なうことにより一層純度の高い SiF_4 が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔13〕に示される SiF_4 の製造方法およびその用途に関する。

〔1〕ヘキサフルオロケイ酸を硫酸により分解してテトラフルオロシランを製造する方法において、

第1の反応器でヘキサフルオロケイ酸を濃硫酸中で分解しテトラフルオロシランとフッ化水素とし、生成したテトラフルオロシランを取り出す工程（工程1）、

フッ化水素を含有する工程1の濃硫酸溶液の少なくとも一部を第2の反応器に移して、フッ化水素と第2反応器に供給する二酸化ケイ素とを反応させヘキサフルオロジシロキサンを含むテトラフルオロシランを生成する工程（工程2）、及び

工程2で得られたヘキサフルオロジシロキサンとテトラフルオロシランを含む反応物を第1の反応器に戻して反応物中のヘキサフルオロジシロキサンをフッ化水素と反応させてテトラフルオロシランに転換し、テトラフルオロシランを工程1のテトラフルオロシランと共に取り出す工程（工程3）を有することを特徴とするテトラフルオロシランの製造方法。

〔2〕ヘキサフルオロケイ酸水溶液と濃硫酸を第1反応器に、二酸化ケイ素を第2反応器に、各々、連続的または間欠的に供給して、第1反応器から連続的にテトラフルオロシランを取り出す前記〔1〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔3〕第1反応器及び第2反応器の硫酸濃度を70質量%以上に維持する前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔4〕第1反応器及び第2反応器の反応温度が60℃以上である前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔5〕第2反応器に供給する二酸化ケイ素の粒度が30μm以下である前記〔1〕または

〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔6〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシラン中の不純物をモレキュラーシーピングカーボンに接触させて除去する精製工程を含む前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔7〕除去される不純物がフッ化水素、塩化水素、二酸化イオウ、硫化水素、二酸化炭素の1種以上である前記〔6〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔8〕テトラフルオロシランの分子径より小さい細孔径のモレキュラーシーピングカーボンを使用する前記〔6〕または〔7〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔9〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシランを50℃以下の濃硫酸と接触させ、テトラフルオロシランに含まれるフッ化水素を吸収除去する工程を含む前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔10〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシランを第1反応器に供給する濃硫酸と接触させる前記〔9〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔11〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする光ファイバー製造用ガス。

〔12〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする半導体製造用ガス。

〔13〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする太陽電池製造用ガス。

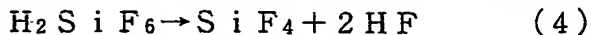
【0014】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の SiF_4 の製造方法は、第1反応器で H_2SiF_6 を硫酸により分解し SiF_4 を製造する工程1と、工程1の硫酸の少なくとも一部を第2反応器に導入し、工程1で硫酸に溶解したフッ化水素と SiO_2 を反応させ SiF_4 を生成させる工程2と、工程2で生成する $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む SiF_4 を第1反応器の工程1に戻し $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と H_2SiF_6 より副生するフッ化水素を反応させ SiF_4 とする工程3を実質的に含む SiF_4 の製造方法である。具体的には、図1に示すように、 H_2SiF_6 の硫酸による分解(工程1)を第1反応器において行ない、副生した HF を含む硫酸の少なくとも一部を第2反応器に移して SiO_2 と反応させ不純物として $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む SiF_4 を生成し(工程2)、第2反応器で得られた SiF_4 を第1反応器に戻して前記不純物である $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と反応器内に存在する HF とを反応させ SiF_4 に転換する(工程3)ことにより高純度の SiF_4 として取り出し、必要に応じて適宜精製処理(精製工程)を行なう。

【0015】

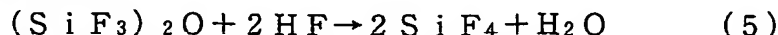
かかるプロセスを採ることにより、工程1:



で生成する HF の大部分は工程2:



および工程3:



で消費されるため、 HF 処理の問題が生じない。しかも、工程2による副生物 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を工程3で SiF_4 に転換しているため、全プロセスとして効率的に高純度の SiF_4 を得ることができる。

【0016】

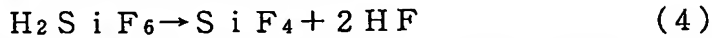
以下、各工程について説明する。

工程1で使用される H_2SiF_6 はどのようなプロセスにより製造されたものであっても問題なく使用することができる。例えば、 SiO_2 と HF との反応により生成する H_2SiF_6 や SiF_4 と HF が反応して生成する H_2SiF_6 等が利用できる。例えば、燐酸製造ブ

ロセスにおいて、原料燐鉱石に含まれる Si 分と F 分が H_2SO_4 によって分解するときに、大量に副生物として生成する H_2SiF_6 を安価に利用することができる。

【0017】

工程 1 の反応は下記の反応：



であり、硫酸が（脱水）分解剤として用いられる。しかし、硫酸濃度が薄い場合は、 H_2SiF_6 が硫酸中で安定に存在し分解反応が進行しないため好ましくない。そのため硫酸濃度としては、混合後の濃度が 70 質量%以上であることが好ましく、75 質量%以上であることがさらに好ましく、80 質量%以上であることが最も好ましい。反応温度が低い場合は分解反応の進行が非常に遅いため実用的でない。60℃以上で分解反応を行なうことで、効率的に SiF_4 を得ることができる。しかしながら、高温にすると分解反応速度は増加するが、分解した副生物である HF や硫酸中の水分が、硫酸水溶液から揮散する割合が増加するため好ましくない。そのため反応温度は 60～120℃が好ましく、80～100℃がさらに好ましい。

【0018】

なお、第 1 反応器の形状は特に限定されず、 H_2SiF_6 の分解に必要な濃硫酸と H_2SiF_6 との接触時間が得られるものであればよい。分解反応は非常に早く瞬時に終了するため、接触時間は 0.1～10 秒程度で十分である。

【0019】

工程 1 において硫酸中で SiF_4 の生成に伴い生じる HF を硫酸中に溶解した状態で、第 2 反応器に送液して SiO_2 と反応させることにより、 SiF_4 とすることができる（工程 2）。

【0020】



SiO_2 は固体のまま反応させても構わないが、粉末状の SiO_2 を用いる方が溶液内で分散し、効率的な反応を行なうことができるため好ましい。また、 SiO_2 粉末の反応器への投入は粉末のまま行なっても良いが、硫酸中に分散させた SiO_2 を供給する方法が、連続投入には有利である。ここで使用する SiO_2 の平均粒子径は細かい方が分散がうまくいくため 30 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がさらに好ましく、5 μm 以下が最も好ましい。

【0021】

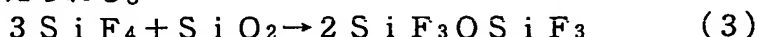
硫酸に分散させる SiO_2 濃度は使用する粉体の物性（粒径、密度等）によって適宜選択できるが、濃度が低すぎる場合は硫酸供給量が多くなり、また濃度が高すぎる場合はスラリーが固液分離してしまうため、供給濃度としては 0.1～30 質量%が好ましい。用いる SiO_2 の純度は 90%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましい。

【0022】

反応温度は、60℃以上が好ましく、80～100℃がさらに好ましい。また、加える SiO_2 の量は HF に対して理論モル量（1/4 倍モル）を添加すれば良いが、 SiO_2 を理論モル比より多くまたは少なく反応させることにより、工程 2 で排出される硫酸（排硫酸）に含まれる HF、 SiO_2 の濃度を制御することができる。ここで排硫酸は他の目的、例えば、燐酸の分解工程で再利用することや、制御のための分析方法を考えると、HF が僅かに過剰な条件で反応することが好ましい。

【0023】

ここで、 SiO_2 の量を HF に対して、低モル比から理論モル比に近づけていくと、 $(SiF_3)_2O$ が副生物として生成する。これは生成した SiF_4 と SiO_2 が反応するためと考えられる。

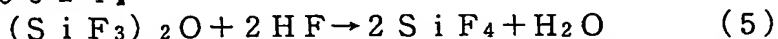


この $(SiF_3)_2O$ は SiF_4 中に含有された場合、半導体や光ファイバー用としては悪影響を与えるため除去する必要がある。

そのため、工程 2 で生成した $(SiF_3)_2O$ を含有する SiF_4 を第 1 反応器に戻し、

第1反応器の硫酸中に含まれるHFと $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を反応させて SiF_4 と水にすることにより、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を除去することができる(工程3)。

【0024】



このときの反応条件は、工程1と同じ条件で反応を行なうことができる。 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ とHFの反応は気相中でも硫酸液中でも進行する。 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の生成割合が多いときは、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ に対するHFの接触時間を増やすように硫酸液中に吹き込むことが好ましい。

【0025】

工程1～3は、バッチ式で行なうこともできるが、連続的に行なうことが好ましい。第1反応器の気相から最終生成物である SiF_4 を取り出す。

以上の説明および図1からわかるように、工程1、工程2、工程3で生成した SiF_4 は、HFと H_2O を含む。従って、通常、第1反応器から取り出した SiF_4 を精製工程で精製する。

【0026】

精製工程としては、第1に硫酸洗浄工程が挙げられる。硫酸洗浄により、HFと H_2O が除去される。硫酸による洗浄方法としては、容器内に濃硫酸を張り込み、そこに工程1～3で生成した SiF_4 を吹き込んでも良いが、好ましくは塔中に硫酸を流通させ、硫酸流通方向とは逆の方向から、 SiF_4 を流通させる方が効果的である。また塔には接触効率を高めるため、充填物を詰めることが好ましい。硫酸濃度は高い方が除去効率が高いため好ましい。硫酸濃度は、90質量%以上が好ましく、さらに好ましくは95質量%以上、もっとも好ましいのは98質量%以上である。また、吸収塔における硫酸温度は低い方が、HFや水の蒸発量が少ないため好ましいが、冷却しすぎると粘度が高くなり取り扱いが困難になる。そのため吸収塔の温度は10～50℃の範囲で運転する事が好ましい。ここで使用する硫酸は N_2 バブリングを行ない、事前に CO_2 を脱気した硫酸を使用することにより、工程1～3で生成した SiF_4 中に含有される CO_2 も硫酸中に吸収し減少させることができる。

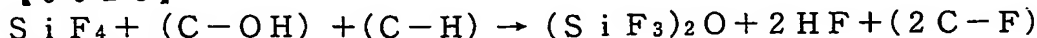
【0027】

吸収塔を通過後も SiF_4 中には、塩化水素、硫化水素、二酸化硫黄、窒素、酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、HFが不純物として含まれ得る。これらの不純物の中で窒素、酸素、水素、一酸化炭素などの低沸点以外の不純物はモレキュラーシービングカーボンで除去することができる。

【0028】

ここで使用されるモレキュラーシービングカーボンは細孔径が SiF_4 の分子径よりも小さいものを用いることにより、 SiF_4 を吸着させずに、 HCl 、 H_2S 、 CO_2 、HF等の不純物を吸着することができる。好ましく、細孔径5Å以下のもの、例えばモルシーボン4A(武田薬品工業株式会社製)を用いることができる。ここで用いるモレキュラーシービングカーボンは、水分、 CO_2 等を除去するため、あらかじめ N_2 などの不活性ガスの流通下、100～350℃の温度範囲で焼成することが好ましい。乾燥用 N_2 は露点-70℃以上のものを使用し、焼成入口と出口の露点となった時点で完了することができる。ここで焼成が終了したモレキュラーシービングカーボンは水分は完全に除去されているが、吸着剤表面に水酸基や酸化物が少量残っているため、 SiF_4 を流通すると活性炭表面の水酸基や酸化物と反応して、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ やHFを生成する。

【0029】



【0030】

このため、焼成後の吸着剤を使用する場合は、 SiF_4 と吸着剤を接触させ、予め吸着剤表面を SiF_4 と反応し不純物を生成する部位と SiF_4 を反応させてから使用することで、副生する $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ とHFの生成を抑制することができる。接触させる方法としては、 SiF_4 を流通しながら反応させ出口の不純物(例えば $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$)を分析

し終点を確認する方法や、蓄圧して所定時間反応させる方法等が考えられる。接触反応温度は、不純物を吸着させる温度以上であれば、反応が問題なく進み、終了後は不純物吸着を問題なく行なうことができる。また反応圧力は SiF_4 が液化する圧力以下で行なうことが好ましい。処理のために使用する SiF_4 量を削減するという観点から考えると、大気圧程度で行なうことがさらに好ましい。また、使用する SiF_4 の純度は特に問わないが、不純物が大量に含まれる SiF_4 を使用する場合は、前処理が終了する前に吸着剤が破過を迎え好ましくない場合があるため、できるだけ高純度の SiF_4 を使用することが好ましい。さらに前処理で生成した $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ や HF を含む SiF_4 は反応工程3に戻し精製することが可能である。

【0031】

ここで SiF_4 が、モレキュラーシービングカーボンにより不純物を吸着除去した後、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO 等の低沸分を含有している場合は、蒸留等の一般的な方法で、 SiF_4 をさらに高純度化することができる。

【0032】

次に本発明の方法で得られる高純度の SiF_4 の用途について説明する。

微細化する半導体デバイスに伴ってトランジスタ集積度を上げると、高密度化あるいは個々のトランジスタのスイッチング速度を高速化できるというメリットがある。しかし配線による伝播遅延がトランジスタの速度向上メリットを相殺してしまう。線幅 $0.25\mu\text{m}$ 以上の世代では配線遅延が大きな問題となってくる。これを解決するために低抵抗の配線としてアルミに変わる銅配線の採用と配線間容量低減のために低誘電率層間絶縁膜採用が取られている。線幅 $0.25\sim 0.18$ または $0.13\mu\text{m}$ 世代で採用されている代表的な低誘電率材料にHDP（高密度）プラズマCVDによる SiOF （フッ素ドーパ酸化膜 $\epsilon=3.5$ 前後）がある。 SiOF を層間絶縁膜とし配線をアルミ合金とするプロセス採用が進んでいる。このような SiOF 製造用の SiF_4 では、鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ 100ppb 以下であることが好ましく、 50ppb 以下であることがさらに好ましく、特に 10ppb 以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度 SiF_4 はこのドーパ材料として使用することができる。

【0033】

また、光ファイバー用ガラスはコア部とクラッド部からなるが、コア部は中心部で光を電送しやすくするためその周囲にあるクラッド部より屈折率を高くしている。屈折率を高くするためにはGe、Al、Ti等をドーパントとして添加するとよい。しかし、ドーパントにより光散乱が増加し光伝送効率が落ちる副作用がある。クラッド部にフッ素を添加すると屈折率を純石英より低くできるのでコア部に純石英もしくはドーパントを少なくした石英を使用でき光伝送効率をあげることが可能である。フッ素を添加するためにはガラス微粒子体（ SiO_2 ）にHe中の SiF_4 雰囲気中で加熱処理して行われる。かかる SiF_4 雰囲気では鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ 100ppb 以下であることが好ましく、 50ppb 以下であることがさらに好ましく、特に 10ppb 以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度 SiF_4 は光ファイバー用ガスとして使用することができる。

【0034】

シリコン型太陽電池はp-i-n型光起電力素子からできているが、そのI型半導体層を SiF_4 で成膜すると、シリコン膜に微量のF原子が含有されることになる。このようにシリコン薄膜中のフッ素原子を含有させることにより、光起電力素子の表面から光が照射されると、熱とフッ素原子との相互作用により、結晶粒界近傍の原子の再配列が進むなどして構造歪みが緩和されたり、表面側から主に粒界を通して浸透してくると考えられる水分とフッ素が反応して生じる生成物が、未結合手を持つシリコン原子と結合したりし、荷電状態の変化を起こす等して、光変換効率が自己回復する。このような条件下で用いる製造

ガスでは鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ 100 ppb 以下であることが好ましく、50 ppb 以下であることがさらに好ましく、特に 10 ppb 以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度 SiF_4 はこのような太陽電池の製造に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0036】

図2を参照して、本発明で用いる製造システムの概要について説明する。

図2において1及び3はそれぞれ硫酸タンク、 H_2SiF_6 タンクである。これらの硫酸及び H_2SiF_6 は、それぞれ定量送液ポンプ(2, 4)により第1反応器(7)に供給される。連続運転時においては、硫酸は生成ガスを洗浄する硫酸洗浄塔(5)を介して系内に入るにより生成ガスの精製手段としても機能する。第1反応器(7)はオイルバス等の加熱手段(8)により所定温度に維持される。第1反応器内(7)に供給された各溶液は攪拌モーター(6)により均一に混合される。

【0037】

第1反応器内で、 H_2SiF_6 は SiF_4 とHFとに分解される(工程1)。 SiF_4 ガスは大部分が気相に現われるので、これを連続的に供給する硫酸洗浄塔(5)を通して取り出す。第1反応器(7)中の気相は、サンプリングバルブ(11)から抜き出して分析することができ、硫酸洗浄塔(5)を通った SiF_4 ガスはサンプリングバルブ(23)から抜き出して分析することが可能である。

【0038】

硫酸に分散させた SiO_2 をタンク(15)からバルブ(16)を介して第2反応器(17)に供給する。また、第1反応器(7)内の溶液が所定のレベルに達した時点で、第1反応器(7)の硫酸溶液(副生したHFを多量に含む。)をストップバルブ(12)により第2反応器(17)内に供給する。なお、第2反応器(17)はオイルバス等の加熱手段(18)により所定温度に維持する。また、第2反応器内(17)に供給された各溶液は攪拌モーター(14)により均一に混合する。

【0039】

第2反応器(17)内で、工程1で生成したHFと SiO_2 を反応させ、不純物として $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む SiF_4 と H_2O を生成させる(工程2)。 SiF_4 ガスは大部分が気相に現われるので、サンプリングバルブ(10)から抜き出して分析することができ、ストップバルブ(9)を開けることによりこれを第1反応器(7)中に導入し、不純物である $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と工程1で副生したHFとを反応させ SiF_4 とする(工程3)。なお、第2反応器(17)内の硫酸濃度は硫酸タンク(20)からの追加供給により調整可能であり、バルブ(21)を介して排硫酸タンク(22)に取り出すことができる。従って、系内の液レベルは任意に調整可能である。

【0040】

第1反応器の工程1で生成した SiF_4 ガスおよび第2反応器の工程2で生成し第1反応器の工程3で精製された SiF_4 ガスの混合物は、各反応器の反応が定常状態になった後、ストップバルブ(24)を開くことにより、予め焼成処理をした吸着剤(30)中に導入し吸着精製を行なう。吸着筒(29)の精製出口ガスもサンプリングバルブ(32)により分析できる。

【0041】

以上の操作に基づき行なった実験操作の具体的結果を以下に示す。なお、以下の実施例では、システムの各要素の寸法に言及しているがこれらは任意のスケールで実施することが可能であり、また、反応装置等は反応条件に耐えるものであって反応の障害にならない

限り任意の材質で構成できる。

実施例 1～8

【0042】

第一反応器 7 (円筒型ポリテトラフルオロエチレン製反応器、 $\phi 100 \times 260$ L、約 2 L) に予め規定濃度を調整した硫酸溶液を 500 ml 仕込んだ。表 1 に示す条件となるように、硫酸溶液を温度まで加熱昇温し、硫酸溶液の濃度が一定となるように、20% H_2SiF_6 水溶液と 98% H_2SO_4 を加えた。反応液量が一定になるようにバルブ (12) から硫酸を抜いた。反応が定常状態になってからバルブ (11) より抜き出した生成ガスの分析を FT-IR で行ない、バルブ (13) より抜き出した硫酸溶液の分析をイオンクロマトグラフィーで行なった。結果を表 1 に示す。

【0043】

【表 1】

表 1

		実験条件			SiF_4 中不純物濃度				液組成	
		20% H_2SiF_6 供給量 (g/min)	98% H_2SO_4 供給量 (g/min)	反応 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO_2 (体積%)	CO (体積%)	H_2SO_4 (質量%)	HF (質量%)
実施例	1	4.0	24	80	3.5	2.8	0.05	0.09	85	0.8
	2	4.0	24	100	5.8	2.9	0.15	0.07	85	0.8
	3	4.0	24	120	10.8	2.8	0.17	0.06	85	0.7
	4	4.0	16	80	2.8	2.6	0.04	0.11	80	1.1
	5	4.0	16	100	5.6	2.7	0.09	0.09	80	1.1
	6	4.0	10	80	2.2	2.8	0.05	0.03	73	1.6

【0044】

実施例 7～10

実施例 1 または 4 の H_2SO_4 溶液を、バルブ (12) を通じて第二反応器 (17) ($\phi 100 \times 260$ L、約 2 L) に定量的に供給した。供給された H_2SO_4 中の HF 量に対して、 SiO_2 を H_2SO_4 に分散させた液を、窒素で加圧を行ない流量調節バルブ (16) で一定流量でコントロールしながら供給した。反応液温度はオイルバスで制御しながら行ない、反応液量が一定となるようにバルブ (21) から硫酸を定量的に抜き出した。反応が定常状態になってから、バルブ (10) から抜き出した生成ガスの分析を FT-IR で行なった。結果を表 2 に示す。

【0045】

【表 2】

表 2

		実験条件					SiF ₄ 中不純物濃度		
		使用した HF含有 H ₂ SO ₄	HF含有硫酸 (g/min)	SiO ₂ 分散させた H ₂ SO ₄		反応 温度 (℃)	HF (体積%)	CO ₂ (体積%)	(SiF ₃) ₂ O (体積%)
				供給量 (g/min)	SiO ₂ 濃度 (質量%)				
実施例	7	実施例 4	17.5	1.8	4.0	80	0.5	0.001	ND
	8	実施例 4	17.5	2.88	4.0	80	0.02	0.002	0.1
	9	実施例 4	17.5	3.5	4.0	80	ND	0.001	1.7
	10	実施例 1	27.2	4	4.0	80	ND	0.001	1.9

【0046】

実施例 11、12

実施例 9 より得られた SiF_4 ガスをバルブ (9) より、実施例 4 と同様の条件で反応を継続している第一反応器 (7) に供給した。バルブ (11) から抜き出した生成ガスの分析を FT-IR で行なった。また、生成ガスを硫酸洗浄塔 (5) を通じた後、バルブ (23) より抜き出したガスを FT-IR で分析を行なった。硫酸洗浄塔 (5) は 50 cm の 1/2 インチのポリテトラフルオロエチレン製管にポリテトラフルオロエチレンの充填物 (120 ml) を入れた物を使用した。結果を表 3 に示す。

【0047】

【表 3】

表 3

	SiF_4 中不純物濃度						SiF_4 中生成量 (NmI/min)
	サンプル バルブ	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO_2 (体積%)	CO (体積%)	$(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ (体積%)	
実施例 11	11	1.9	1.7	0.11	0.04	ND	184
実施例 12	23	0.01	1.8	0.11	0.04	ND	184

【0048】

実施例 13、14

実施例 12 のガスを吸着塔 (29) に流通させ、 N_2 のみで焼成した場合と N_2 に引き続いて SiF_4 で前処理を行なった場合を比較した。

吸着筒は 3/4 インチ SUS 管を使用し、吸着剤としてモルシーボン 4 A (武田薬品工業製) を 100 ml 充填した。焼成は N_2 を 400 ml/min で流通しながら 300℃ に加熱して出口露点が -70℃ 以下になるまで行なった。室温まで冷却し、実施例 12 と同様のガスを流通し、出口ガスを分析した。

【0049】

また焼成後の吸着剤を高純度 SiF_4 により処理を行なう場合は、吸着剤に室温で SiF_4 を 100 ml/min で流通し、出口ガスを継続的に FT-IR により分析を行なった。出口ガスにヘキサフルオロジシロキサンが検出されなくなるまで前処理を行なってから、実施例 12 と同様のガスを流通し、出口ガスを分析した。結果を表 4 および表 5 に示す。

【0050】

【表 4】

表 4

実施例 13 (SiF_4 前処理なし)				
経過時間 (min)	SiF_4 中不純物濃度			
	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO_2 (体積%)	$(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ (体積%)
10	0.05	ND	ND	0.13
30	0.04	ND	ND	0.1
60	0.01	ND	ND	0.05

【0051】

【表 5】

表 5

実施例14 (SiF ₄ 前処理有り)				
経過時間 (min)	SiF ₄ 中不純物濃度			
	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO ₂ (体積%)	(SiF ₃) ₂ O (体積%)
10	ND	ND	ND	ND
30	ND	ND	ND	ND
60	ND	ND	ND	ND

【0052】

以上の結果に示されるように、FT-IRで検出不可能なレベルまで不純物濃度を低減したSiF₄ガスを連続的に生産することができた。

【産業上の利用可能性】

【0053】

以上説明したように、本発明によれば、FT-IRで検出不可能なレベルまで不純物濃度を低減したSiF₄ガスを連続的に生産することができる。このため、電子部品製造産業等が要求する高純度SiF₄を提供することが可能となった。また、従来法で副生物として排出されていたHFがSiF₄として利用されるため、原料の利用効率が高く、有害な排出物が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】本発明の反応スキームの概略を示す。

【図2】本発明で使用し得る反応システムの概略を示す。

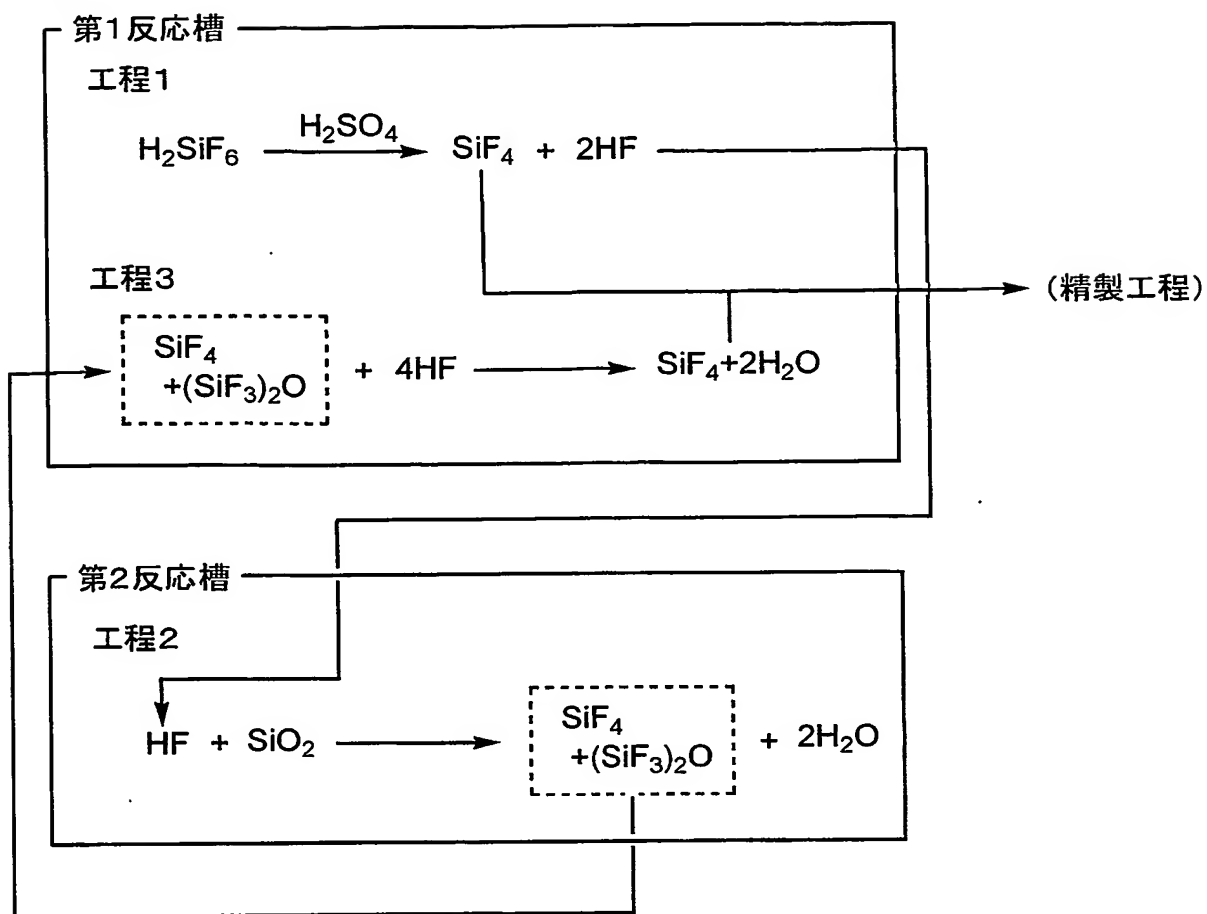
【符号の説明】

【0055】

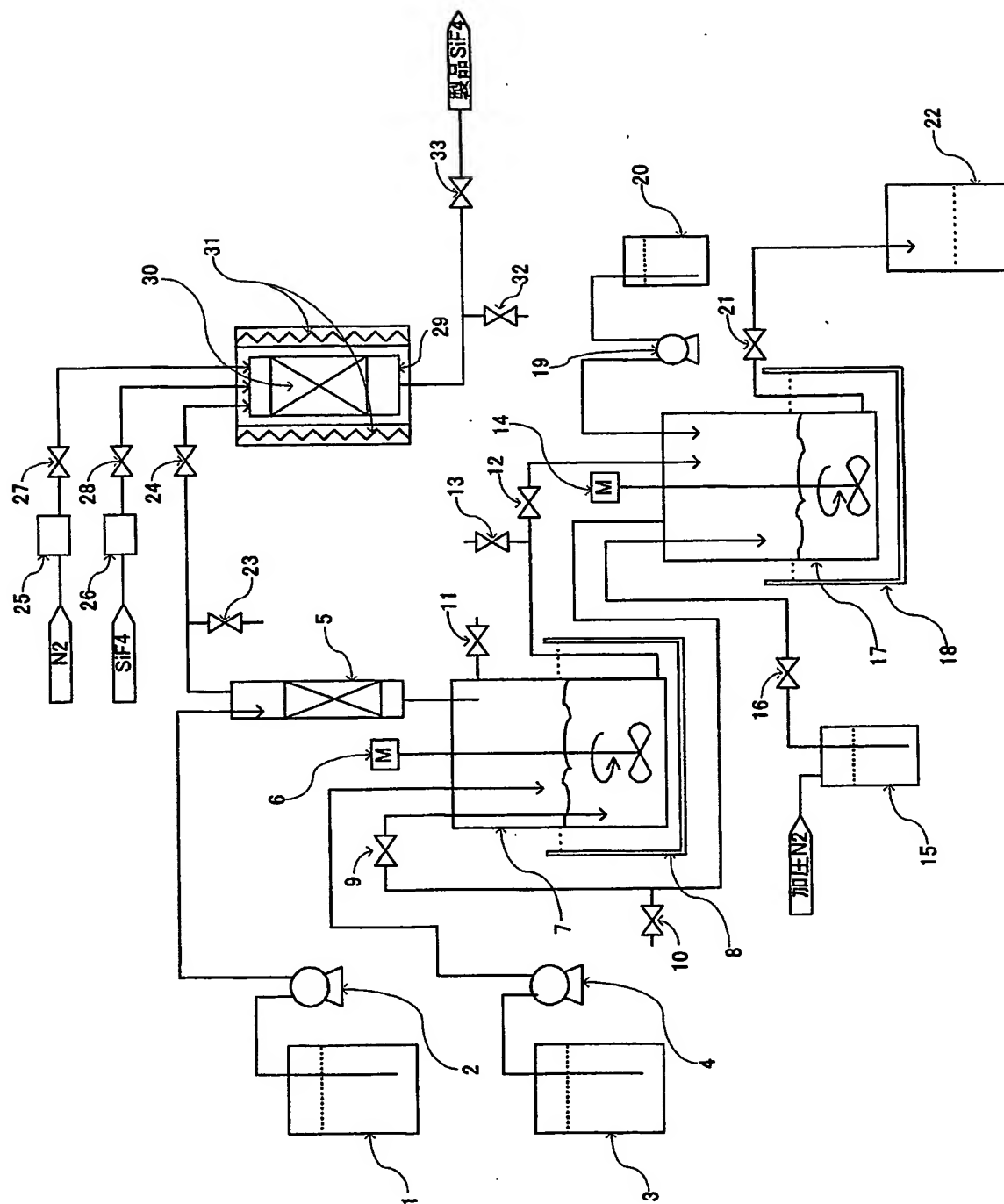
- 1、20 硫酸タンク
- 2、4、19 定量送液ポンプ
- 3 H₂SiF₆タンク
- 5 硫酸洗浄塔
- 6、14 攪拌モーター
- 7 第1反応器
- 8、18、31 加熱手段
- 9、12、24、33 ストップバルブ
- 10、11、13、23、32 サンプリングバルブ
- 15 SiO₂を分散させた硫酸タンク
- 17 第2反応器
- 16、21、27、28 バルブ
- 22 排硫酸タンク
- 25、26 流量計
- 29 吸着筒
- 30 吸着剤

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来法で問題であったヘキサフルオロジシロキサンを低減すると共に、副生HFの問題を解消させた高純度SiF₄の製造方法。

【解決手段】 第1の反応器でヘキサフルオロケイ酸を濃硫酸中で分解しSiF₄（テトラフルオロシラン）とHF（フッ化水素）とし、生成したSiF₄を取り出す工程（工程1）、HFを含有する工程1の濃硫酸溶液の少なくとも一部を第2の反応器に移して、HFと第2反応器に供給する二酸化ケイ素とを反応させ（SiF₃）₂O（ヘキサフルオロジシロキサン）を含むSiF₄を生成する工程（工程2）、及び工程2で得られた（SiF₃）₂OとSiF₄を含む反応物を第1の反応器に戻して反応物中の（SiF₃）₂OをHFと反応させてSiF₄に転換し、SiF₄を工程1のSiF₄と共に取り出す工程（工程3）を有することを特徴とするテトラフルオロシランの製造方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-333061
受付番号	50301578604
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 10 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 3 - 3 3 3 0 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社